

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/97760 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/06**,
7/13, 7/135

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06557

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juni 2001 (09.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 30 313.7 20. Juni 2000 (20.06.2000) DE
101 20 306.3 26. April 2001 (26.04.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLEEN, Astrid**

[DE/DE]; Nordstrasse 17, 40699 Erkrath (DU). **NAU-
MANN, Frank** [DE/DE]; Urdenbacher Allee 57,
40593 Düsseldorf (DE). **HÖFFKES, Horst** [DE/DE];
Carlo-Schmid-Strasse 113, 40595 Düsseldorf (DE).
BRABÄNDER, Oliver [DE/DE]; Heiderhöfen 125,
46049 Oberhausen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ,
HU, JP, NO, PL, RU, SK, US, VN.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **STRUCTURE-IMPROVING HAIR CARE AGENTS**

(54) Bezeichnung: **STRUKTURVERBESSERTENDE HAARPFLEGEMITTEL**

(57) Abstract: Vitamin B6 derivatives, preferably pyridoxine, pyridoxal, pyridoxal-5'-phosphate and pyridoxamine, are suitable for use as structure-improving components in hair care agents, especially for post-treating hair following an oxidative or reductive treatment method, e.g. oxidation dyeing or permanent wave fixing. The inventive treatment raises the melting point of the hair keratin and improves the washing fastness of hair dyes.

(57) Zusammenfassung: Vitamin B6-Derivate, bevorzugt Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxal-5'-phosphat und Pyridoxamin, eignen sich als strukturverbessernde Komponenten in Haarbehandlungsmitteln, insbesondere zur Nachbehandlung des Haares im Anschluss an oxidierende oder reduzierende Behandlungsverfahren, z.B. nach der oxidativen Haarfärbungen oder bei der Dauerwellfixierung. Durch die Behandlung erhöht sich der Schmelzpunkt der Haarkeratins und die Waschbeständigkeit von Haarfärbungen.

WO 01/97760 A1

STRUKTURVERBESSERENDE HAARPFLEGEMITTEL

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der Gruppe Vitamin B6 und deren Derivaten zur Verbesserung der Struktur und Festigkeit des Haarkeratins und der Waschbarkeit von Haarfärbungen in Zubereitungen zur topischen Applikation.

Durch regelmäßige Behandlung mit alkalischen, stark reduzierenden oder oxidierenden Chemikalien, z. B. beim Dauerwellen, Färben oder Bleichen der Haare erleidet das Haarkeratin eine Schädigung der Struktur, die sich in einem Gewichtsverlust, einer Senkung des Keratin-Schmelzpunktes und in einer zunehmenden Brüchigkeit, erschwelter Kämmbarkeit der Haare und einer Verschlechterung von Sitz und Fülle der Frisur bemerkbar macht. Ein strukturgeschädigtes Haar weist darüber hinaus oft ein stumpfes und glanzloses Aussehen auf.

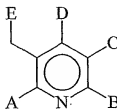
Um diesem Übelstand zu begegnen, hat man haarkosmetischen Präparaten schon strukturverbessernde Wirkstoffe, z. B. Formaldehyd und Formaldehyd abspaltende Verbindungen, S-Acetylsuccinanhydrid, Ammoniumvinylphosphonat, Ammoniumphosphat, Borsäure, Oxazolidine, reduzierend wirkende Zucker, Tocopherole oder sogenannte On-Säuren (z. B. Gluconsäure) zugesetzt. Obwohl diese Stoffe eine gewisse Wirksamkeit zeigen, ist besonders bei stark geschädigtem Haar die Wirkung noch unbefriedigend. Daher bestand weiterhin die Aufgabe, haarstrukturverbessernde Zusätze aufzufinden, die sich zur Nachbehandlung des Haars nach Dauerwell- oder Färbeverfahren eignen.

Pyridoxin (Pyridoxol) und andere Verbindungen, die zur Vitamin B6-Gruppe gehören, sind in Haartonika zur Verringerung des Nachfettens und zur Stimulierung des Haarwuchses schon vorgeschlagen worden.

In EP 0678293 A2 werden topische Zusammensetzungen mit einem Gehalt von Pyridoxin-tripropionat zur Behandlung des Haars und der Haut vorgeschlagen. In EP 001079

A1 sind kosmetische Zusammensetzungen mit antiseborrhoischer Wirkung beschrieben, die Pyridoxin-tripalmitat als Wirkstoff enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Vitamin B6-Derivaten der Formel I,



(I)

worin

- A und B stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₃-C₆-Cycloalkylgruppe, eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄-Oligohydroxyalkylgruppe, eine C₁-C₄-Aminoalkylgruppe, eine Gruppe -OR oder eine Gruppe -NR¹R², in der R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe stehen, oder R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom einen gesättigten Ring bilden,
- C steht für eine Gruppe -OR, -NR¹R², -OP(O)(OR³)₂, eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄-Oligohydroxyalkylgruppe oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
- D steht für eine Gruppe -OR, eine Carboxygruppe, eine C₁-C₂₂-Alkoxy-carbonylgruppe, einen Formylrest, eine Gruppe -CH₂OR oder eine Gruppe -CH₂-NR₂,
- E steht für eine Gruppe -OR, -OP(O)(OR³)₂, eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe oder eine C₂-C₄-Oligohydroxyalkylgruppe,

wobei

- R jeweils steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₂₂-Acylgruppe, eine Hydroxy-C₂-C₂₂-acylgruppe, eine C₂-C₁₀-Carboxy-acylgruppe,

pe, eine C₃-C₁₀-Oligocarboxyacylgruppe, eine Oligocarboxy-monohydroxy-C₃-C₁₀-acylgruppe, eine Oligocarboxy-oligohydroxy-C₃-C₁₀-acylgruppe, eine C₃-C₈-Cycloalkylgruppe, eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄-Oligohydroxyalkylgruppe, eine Arylgruppe, welche eine Hydroxy-, Nitro- oder Aminogruppe enthalten kann, einen heteroaromatischen Rest oder eine Gruppe -CH₂CH₂NR¹R², in der R¹ und R² wie oben definiert sind,

- R³ jeweils steht für Wasserstoff oder eine C₁-C₅-Alkylgruppe,

oder eines der entsprechenden physiologisch verträglichen Salze, zur Verbesserung der Struktur und Festigkeit des Haarkeratins und der Waschbeständigkeit von Haarfärbungen durch topische Applikation diese enthaltender Zubereitungen.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen eine der beiden Gruppen A oder B für Wasserstoff steht.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel I, in denen eine der beiden Gruppen A oder B Wasserstoff und die andere Gruppe eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, bei denen C für eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe oder eine C₂-C₄-Oligohydroxyalkylgruppe steht.

Die Verbindungen der Formel I werden erfindungsgemäß bevorzugt, in denen D für eine Hydroxymethylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Carboxygruppe, eine Gruppe -CH₂-NR₂, oder einen Formylrest steht.

Ferner sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen E eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe -OP(O)(OH)₂ ist.

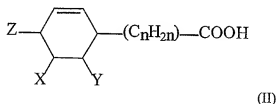
Besonders bevorzugte Verbindungen nach Formel I sind Pyridoxin (A = H, B = CH₃, C = OH, D = CH₂OH, E = OH), Pyridoxal (A = H, B = CH₃, C = OH, D = CHO, E = OH),

Pyridoxal-5'-phosphat (A = H, B = CH₃, C = OH, D = CHO, E = OP(O)(OH)₂) und Pyridoxamin (A = H, B = CH₃, C = OH, D = CH₂NH₂, E = OH).

Beispiele für C₁-C₄-Alkylgruppen in den erfindungsgemäßen Verbindungen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl und tert-Butyl. Bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl und Ethyl, Methyl ist eine besonders bevorzugte Alkylgruppe. Bevorzugte C₃-C₆-Cycloalkylgruppen sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl. Cyclohexyl und Cyclopentyl sind besonders bevorzugte Gruppen. Bevorzugte C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppen sind die Gruppen Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl oder 4-Hydroxybutyl; Hydroxymethyl und 2-Hydroxyethyl sind besonders bevorzugte Monohydroxyalkylgruppen. Eine bevorzugte C₂-C₄-Oligohydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe. Bevorzugte C₁-C₂₂-Acylgruppen sind beispielsweise Acetyl, Propionyl, Butyryl, Valeryl, Capryl, Lauryl, Myristyl, Palmityl, Stearyl, Linolyl, Behenyl. Beispiele für eine Hydroxy-C₂-C₂₂-acylgruppe sind Salicylsäure oder Milchsäure. Bevorzugte C₂-C₁₀-Carboxyacylgruppen leiten sich beispielsweise ab von der Malonsäure, Bernsteinsäure oder Adipinsäure. Ein Beispiel für eine bevorzugte C₃-C₁₀-Oligocarboxyacylgruppe ist die Glycerinsäure. Eine bevorzugte Oligocarboxy-monohydroxy-C₃-C₁₀-acylgruppe leitet sich z.B. von der Zitronensäure oder Äpfelsäure ab. Bevorzugte Oligocarboxy-oligohydroxy-C₃-C₁₀-acylgruppen sind z.B. abgeleitet aus Weinsäure. Als Halogensubstituenten eignen sich erfindungsgemäß bevorzugt Fluor, Chlor, Brom und Iod, besonders bevorzugt sind Chlor und Brom. Unter physiologisch verträglichen Salzen werden Salze anorganischer oder organischer Säuren, z. B. Hydrochloride, Sulfate oder Hydrobromide, verstanden. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab.

Die Ester-Derivate der Verbindungen gemäß Formel (I) weisen auch physiologische und die Haarstruktur verbessernde Eigenschaften auf. Dies gilt insbesondere für die Ester des Pyridoxins, die durch Hydrolyse in das Pyridoxin übergehen können. Darüber hinaus erlangen die Esterderivate eine verbesserte Lipidlöslichkeit verglichen mit den nicht veresterten Derivaten. Weitere Beispiele für Carbonsäure-Esterderivate des Pyridoxins leiten sich ab von den Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure,

Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Muconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, Benzoesäure, o,m,p-Phthalsäure, Naphthoesäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure, Bicarbaminsäure, 4,4'-Dicyano-6,6'-binicotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentantricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Naphthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure, sowie von den Dicarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Verbindungen der allgemeinen Formel (II),



in der Z steht für eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, n für eine Zahl von 4 bis 12 sowie eine der beiden Gruppen X und Y für eine COOH-Gruppe und die andere für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest, Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel (II), die zusätzlich noch 1 bis 3 Methyl- oder Ethylsubstituenten am Cyclohexenring tragen sowie Dicarbonsäuren, die aus den Dicarbonsäuren gemäß Formel (II) formal durch Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Doppelbindung im Cyclohexenring entstehen.

Die strukturverbessernde Wirkung der Vitamin B6-Derivate auf das Haarkeratin kann man durch hochdruck-differenzkalorimetrische Messungen (HP-DSC) des Keratin-Schmelzverhaltens quantitativ bestimmen (vgl. Beispielteil). Die Verbesserung der Waschbeständigkeit der Haare kann man durch farbmtrische Messung des Farbabstandes zwischen dem gefärbten, ungewaschenen und dem gefärbten, mehrfach gewaschenen Haar quantitativ bestimmen. Diese Effekte sind besonders auffallend, wenn man ein stark strapaziertes Haar mit einer Zusammensetzung behandelt, die Vitamin B6-Derivate ent-

hält. Solch stark strapaziertes Haar entsteht insbesondere durch oxidierende oder reduzierende Behandlungsverfahren, also z. B. beim Färben der Haare mit Oxidationsfärbemitteln, beim Bleichen der Haare mit Oxidationsmitteln oder beim Verformen, z. B. beim Dauerwellen oder Glätten der Haare mit starken Keratinreduktionsmitteln, z. B. mit Thio-glycolat-Salzen oder mit Sulfiten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur oxidierenden oder reduzierenden Behandlung der Haare, bei dem man das Haar unmittelbar im Anschluß an die oxidierende oder reduzierende Behandlungsstufe mit einer Zusammensetzung nachbehandelt, die ein Vitamin B6-Derivat der Formel I in einer Menge von 0,05-2 Gew.-% enthält. Diese Zusammensetzung zur Nachbehandlung kann dabei ein Shampoo, eine Spülung, eine Pflegelotion, eine Festigerlotion, ein Schaum, ein Haarwasser oder ein Spray sein, d. h. es kann sich um ein „rinse-off“ oder um ein „leave on“-Produkt handeln.

Wenn die Zusammensetzung nach dem Haarfärben angewandt wird, kann es sich zum Beispiel um eine wässrige Pflegelotion handeln. Wenn die Nachbehandlung nach der reduzierenden Stufe einer Dauerwellbehandlung erfolgen soll, kann das Vitamin B6-Derivat der Dauerwellfixierung zugesetzt werden. Die Nachbehandlung kann aber auch im Anschluß an die Dauerwellfixierung, die ja selbst eine oxidierende Haarbehandlung darstellt, erfolgen. In diesem Falle wird das Vitamin B6-Derivat die Form einer Pflegelotion angewandt. Bevorzugt wird die Zusammensetzung mit dem Vitamin B6-Derivat als Pflegelotion nach der oxidativen Haarfärbung oder zur Dauerwellfixierung verwendet. Neben dem Vitamin B6-Derivat kann diese Zubereitung alle für die Formulierung von Haarpflegemitteln üblichen und für das Haar oder die Kopfhaut zuträglichen Komponenten enthalten.

Die Zubereitungen zur Durchführung der oxidativen Fixierung im Dauerwellverfahren enthalten als Oxidationsmittel z. B. Wasserstoffperoxid und die zur Stabilisierung wässriger Wasserstoffperoxidzubereitungen üblichen Stabilisatoren. Der pH-Wert solcher wässriger H_2O_2 -Zubereitungen, die etwa 0,5 bis 3 Gew.-% H_2O_2 enthalten, liegt bevorzugt bei 2 bis 4; er wird mit anorganischen Säuren, bevorzugt mit Phosphorsäure, eingestellt. Das bevorzugte Oxidationsmittel ist jedoch Natrium- oder Kaliumbromat. Diese Bromate

werden in Konzentration von 1 bis 10 Gew.-% eingesetzt und der pH-Wert der Zubereitungen auf 4 bis 7 eingestellt.

Außer den Oxidationsmitteln können diese Dauerwellfixiermittel weitere Komponenten, z. B. oberflächenaktive Stoffe, quartäre Ammoniumsalze, kationische Polymere, wasserlösliche Proteine- oder Proteinderivate, Duftstoffe, Trübungsmittel u.s.w. enthalten. Eine Pflegelotion, die nach der Dauerwellfixierung angewendet wird, kann z. B. festigende, konditionierende, pflegende oder antistatische Komponenten, Erdalkali- oder Aluminiumsalz und andere Komponenten enthalten.

Von besonderer Bedeutung ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Strukturverbesserung des Haarkeratins im Zusammenhang mit der oxidativen Färbung und/oder Bleichung der Haare. Ein besonders bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist daher eine Haarpflegelotion, insbesondere zur Anwendung nach dem Färben oder Bleichen der Haare, die

- 1 - 10 Gew.-% emulgierter Öl-, Fett- oder Wachskomponenten
- 0,1 - 5 Gew.-% kationischer Tenside
- 0,2 - 2 Gew.-% eines Vitamin B6-Derivats der Formel I

in einem wässrigen Träger enthält.

Als Öl- oder Fettkomponenten eignen sich Paraffine, Silikonöle, pflanzliche Öle und tierische Fette (Triglyceride), Fettsäurefettalkoholester (Wachsester), Fettsäureester kurzkettiger Alkohole, Dicarbonsäure-Fettalkoholester, lineare und verzweigte Alkohole und Diöle mit 10-20 C-Atomen, Fettsäuremonoglyceride und andere Öle, Fette oder Wachse.

Als kationische Tenside eignen sich Verbindungen mit einer freien oder substituierten Aminogruppe oder quartären Ammoniumgruppe, die am Stickstoffatom eine oder zwei länger-kettige Alkyl- oder Acylaminoalkyl- oder Acyloxyalkylgruppen und bis zu drei kurzkettigen Alkylgruppen und ggf. eine Benzylgruppe enthalten.

Beispiele für geeignete quartäre Ammoniumtenside sind z. B.

- Cetyltrimethylammonium-chlorid
- Lauryl-dimethyl-benzyl-ammonium-bromid
- Stearyl-trimethylammonium-chlorid
- Di-stearoyloxyethyl-dimethylammonium-methoxysulfat
- Kokosacylaminopropyl-trimethylammonium-chlorid

Andere kationische Tenside sind z. B. längerkettige primäre, sekundäre oder tertiäre Amine in Form ihrer Salze, z. B. der Hydrochloride oder Sulfate.

Zusätzlich zu den genannten Komponenten können erfindungsgemäße Haarpflegelotionen z.B. nichtionogene Tenside und Emulgatoren (für die Öl- und Fettkomponente), wasserlösliche Proteine, Proteinabbauprodukte oder Proteinderivate, Aminosäuren (z. B. Serin), wasserlösliche kationische Polymere, festigende, filmbildende Polymere wie z. B. Polyvinylpyrrolidon, Glucose und andere strukturierende oder die Kopfhaut pflegende Wirkstoffe wie z. B. Panthenol, Tocopherol, Allantoin, Pflanzenextrakte wie z. B. Birken- oder Kamillen-Extrakt, Antischuppenwirkstoffe, Vitamine, z. B. Vitamin B1 (Thiamin), B2 (Riboflavin), B3 (Nicotinsäure, Nicotinsäureamid), B7 (Biotin), B12 (Cyanocobalamin), C (Ascorbinsäure), E (Tocopherolacetat), Duftstoffe und Lichtschutzmittel enthalten.

Lichtschutzmittel haben eine besondere Bedeutung für den langzeitigen Schutz des Haar-keratins vor den schädlichen Einflüssen der Sonne. In einer bevorzugten Ausführung enthält die erfindungsgemäße Haarpflegelotion daher auch ein Lichtschutzmittel, bevorzugt in der Form einer Ultraviolettstrahlen absorbierenden Substanz. Solche Substanzen sind in großer Zahl im Handel. Dabei unterscheidet man wasserlösliche und lipidlösliche Lichtschutzmittel. In einer bevorzugten Ausführung enthält die erfindungsgemäße Pflege- lotion eine Kombination aus wasserlöslichen und lipidlöslichen Lichtschutzmitteln.

Geeignete wasserlösliche Lichtschutzmittel sind z. B.:

- 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure
- p-Methoxyzimsäure-Diethanolaminsalz
- p-Aminbenzoesäure
- 2-Phenyl-benzimidazol-5-sulfonsäure
- Triethanolamin-Salicylat und
- Lauryl-[3-(p-Dimethylaminobenzamido)-propyl]-dimethylammonium-p-Toluolsulfonat

Geeignete lipidlösliche Lichtschutzmittel sind z. B.

- 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon
- 2-Aminbenzoesäure-menthylester
- 4 Bis (2-hydroxypropyl)-aminbenzoesäure-ethylester
- 4-Aminbenzoesäure-2,3-dihydroxypropyl-ester
- 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenyl-acrylat
- p-Methoxyzimsäure-2-ethylhexylester
- 4-Methylbenzyliden-campher
- 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan

Die erfindungsgemäße Pflege lotion liegt bevorzugt in der Form einer Öl-in-Wasser Emulsion der emulgierten Öl-oder-Fettkomponenten vor, die entweder schon zum Auswaschen des überschüssigen Färbemittels aus dem Haar verwendet wird, oder die nach dem Ausspülen des überschüssigen Farbstoffs oder des überschüssigen Bleichmittels mit Wasser in einem separaten Arbeitsgang auf das Haar aufgetragen und gleichmäßig im Haar verteilt wird.

Wenn die Pflege lotion auf dem Haar verbleiben soll (leave-on-Anwendung), wird der Gehalt an emulgierten Öl- oder Fettkomponenten niedrig, bevorzugt unter 3 Gew.-% gehalten. Üblicherweise wird aber nach der Behandlung mit der Pflege lotion noch eine Spülung mit klarem Wasser vorgenommen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern:

Beispiele:

1. Nachweis der strukturgebenden Wirkung von Vitamin B6 bei topischer Applikation:

1.1 Prüfmethodik

HP-DSC (High Pressure Differential Scanning Calorimetry)

Thermoanalytische Untersuchungen eignen sich besonders zur Charakterisierung von Zweiphasensystemen, zu denen die Humanhaare als Faserkeratine mit ihrem kristallinen α -Helix-Anteil und amorphen Matrix-Anteil ebenfalls gehören. Auf der einen Seite können Glasübergänge und Alterungsverhalten der amorphen Matrix untersucht werden, auf der anderen Seite liefert das Schmelzverhalten der kristallinen, helicalen Phase wichtige Erkenntnisse. Thermoanalytische Untersuchungen sind erstmals 1899 beschrieben, erste Differenzthermoanalysen (DTA) an Proteinfasern wurden Ende der fünfziger Jahre durchgeführt (F. Schwenker, J.H. Dusenbury, Text. Res. J. 1963, 30, Seite 800 ff; W. D. Felix, M.A. McDowall, H. Eyring, ibid. (1963), 33, Seite 465 ff.). In den folgenden Jahren sind unterschiedliche thermoanalytische Meßverfahren, wie DTA, HP-DTA (High Pressure, Hochdruck-DTA) und DSC (Differential Scanning Calorimetry, Dynamische Differenz-Kalorimetrie), an Keratinfasern angewendet worden um z.B. das Phänomen der Superkontraktion, α - β -Phasenübergänge der Helices oder Denaturierungsvorgänge zu untersuchen. In jüngster Zeit wird, insbesondere am Deutschen Wollforschungsinstitut in Aachen (F.J. Wortmann, H. Deutz, J. Appl. Polym. Sci. 1993, 48, Seite 137ff.), die Methode der HP-DSC zur Untersuchung von Keratinfasern genutzt, die die Probleme mit pyrolytischen Effekten, wie sie bei der konventionellen DSC auftreten, und Probleme mit der Datenerfassung und -interpretation, wie sie die DTA birgt, ausschließt. Dabei werden DSC-Messungen an Keratinen durchgeführt, die mit Wasser in kommerziell erhältlichen, druckfesten Meßkapseln eingeschlossen sind. Im Keratin-Wasser-System entwickelt sich beim Erhitzen oberhalb von 100°C in den verkapselten Stahliegeln ein Wasserdampfhochdruck, woraus sich die HP-DSC Analyse ableitet. Der gravierende Unterschied der HP-DSC-Thermogramme von Humanhaaren im Vergleich zu normalen DSC-Thermogrammen ist der, daß die endothermen Peaks, die den Umwandlungspunkt und

Umwandlungsenthalpie wiedergeben, hier um ca. 90 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind. Das rührt daher, daß das Wasser nach Diffusion in die Haarfaser durch Schwächung und Spaltung von Wasserstoffbrücken- und Salzbindungen die Proteinstabilität vermindert und so die „Verleimungstemperatur“ der Keratine herabsetzt. Werden durch das superkontrahierende Agens wie Wasser nur Wasserstoffbrücken und Salzbrücken gelöst, so ist der thermische Effekt reversibel (Superkontraktion). Der Vorgang wird jedoch irreversibel, sobald auch kovalente Bindungen, wie z. B. Disulfidbrücken, gespalten werden. Dies tritt ein, wenn man Humanhaarfasern in druckfesten Kapseln mit Wasser auf über 150 °C erhitzt. Die irreversible Umwandlung, interpretiert als Übergang der α -helicalen Bereiche in den Proteinen in einen ungeordneten Zustand, resultiert in endothermen Peaks, wobei die Peaklage den Umwandlungs- oder auch Denaturierungspunkt und die Peakfläche die Umwandlungs- oder Denaturierungs-Enthalpie wiedergibt.

Unter Verwendung der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC) können demnach strukturelle sowie chemische Zustände und Veränderungen in Faserkeratinen und insbesondere in Humanhaaren erfaßt werden. Unter genau definierten Versuchsbedingungen kann man bei Humanhaaren die kalorimetrisch erfaßbaren Vorgänge anhand von Thermogrammen aufzeichnen und sie bezüglich der Peaklagen, -strukturen und -flächen als Indikator für die Beeinflussung von Ordnungs-Unordnungsübergängen durch Änderungen innerer und/oder äußerer Parameter, hervorrufen z. B. durch kosmetische Behandlung der Haare, verwenden. D. h. aus den im Thermogramm von Humanhaaren aufgezeichneten endothermen Peaks lassen sich aufgrund von Peaklage (Umwandlungspunkt) und Peakfläche (Umwandlungsenthalpie) Aussagen über Festigkeit bzw. Schädigung der Humanhaarfaser treffen.

Ausführliche Untersuchungen bezüglich des Einflusses des Cystingehaltes auf die Denaturierung der α -Helices in Keratinen haben z. B. gezeigt, daß die Denaturierungstemperatur (Übergangstemperatur) des Keratins linear mit dem Cystingehalt ansteigt. Die erhöhte Stabilität des Matrixbereichs aufgrund des höheren Vernetzungsgrades des erhöhten Anteils an Disulfidbrücken in der Matrix führt dazu, daß die Umwandlung der in diese Matrix eingebetteten Helices erschwert wird und resultiert somit in einer Erhöhung der Denaturierungs-Temperatur. Umgekehrt kann in der Regel eine Denaturierungs-

Temperatur- und vor allem Denaturierungs-Enthalpieerniedrigung bei durch Dauerwelle oder Bleichung bzw. Färbung behandelten Humanhaaren beobachtet werden (H. Deutz, Doktorarbeit, RWTH Aachen 1993).

1.2 Durchführung

Humanhaar (Alkinco 6633 und Alkinco 6634) wurde gezielt durch eine Dauerwellbehandlung (Marktprodukt Poly Lock extra starke Dauerwelle, 40 min. Dauerwelle, 10 min. Fixierung) geschädigt. Anschließend wurden jeweils 0,5 g Strähnen beider Haarqualitäten für 10 min mit einer 1%igen wässrigen Lösung der in Tabelle 1 aufgelisteten Wirkstoffe behandelt und nach dem Abspülen getrocknet. Mittels thermoanalytischer Untersuchungen wurde dann auf (re)strukturierende Effekte der Wirkstoffe geprüft. Die erhaltenen Keratinschmelzpunkte sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Wirkstoff (1% in Wasser)	Keratinschmelzpunkt [°C] für Alkinco 6633	Keratinschmelzpunkt [°C] für Alkinco 6634
--, dauergewellte Referenzprobe	143,5	149,8
Pyridoxin	144 *	152,1
Pyridoxal	147,7	152
Pyridoxamin	147,9	152,2
Pyridoxal-5-Phosphat	148,3	152,7

Tab.1: (Re)strukturierung durch Vitamin B6 und Derivate

Mit Ausnahme der Schmelzpunkt-Erhöhung um 0,5 °C durch Pyridoxin* bei Alkinco 6633 sind alle Effekte statistisch hochsignifikant.

Durch Einsatz von Pyridoxin in einer Emulsionsformulierung (Anwendungsbeispiel 3.1) konnte ebenfalls ein in Abb. von der Einsatz-Konzentration steigender (re)strukturierender Effekt nachgewiesen werden. Auch hier wurden thermoanalytische

Untersuchungen an Humanhaar (Alkinco 6634) durchgeführt, das zum Nachweis des gewünschten Effektes - wie oben beschrieben - gezielt vorgeschädigt wurde und anschließend 2 min. mit dem Pyridoxin in unterschiedlichen Konzentrationen enthaltenden Conditioner (Anwendungsbeispiel 3.1) nachbehandelt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Nachbehandlung + x% Vitamin B6	Conditioner	Keratinschmelzpunkt Alkinco 6634	[°C]
—, dauergewellte Referenzprobe		145,6	
0 %		145,9	
0,2 %		146,2	
0,5 %		146,5	
1,0 %		147,4	

Tab.2: (Re)strukturierung durch Vitamin B6 in Abh. von der Konz.

Bereits der durch den Einsatz von 0,2 % Vitamin B6 hervorgerufene Effekt ist im Vergleich zur Referenzprobe statistisch signifikant.

2. Nachweis der Verbesserung der Waschbeständigkeit von Haarfärbungen

Eine Verbesserung der Waschechtheit von Haarfarben, insbesondere Oxidationshaarfarben mit Rot- oder Violettreflex durch Vitamin B6 und Derivate konnte durch folgende Versuche nachgewiesen werden:

Es wurden Humanhaare (Kerling Naturweiß) verwendet. Die Haare wurden im Spitzenbereich gezielt geschädigt (2-fach blondiert und 2-fach dauergewellt), um stark strapaziertes Haar zu simulieren. Die Humanhaare wurden mit einer Rot-Braun-Nuance einer oxidativen Haarfarbe (Poly Diadem 718 - Haselnuß) nach Gebrauchsanweisung eingefärbt, gespült und anschließend mit einer Spülung (Anwendungsbeispiel 3.2), enthaltend 2 % Aktivsubstanz Vitamin B6 bzw. Derivat (Referenz ohne Wirkstoff) für 5 min. nachbehandelt.

delt. Nach Spülen und Trocknen wurden farbmetrische Messungen (Haarlängen und -spitzen gesondert) durchgeführt, anschließend 6x gewaschen und wiederum farbmetrische Messungen durchgeführt. Die ermittelten Werte für den Gesamtfarbabstand DE* (=Farbabstand Muster bzw. Referenz zu entsprechendem ungewaschenem, gefärbtem Haar) sind in Tabelle 3 aufgeführt. Je kleiner DE*, desto geringer der Farbverlust durch Shampooierung und desto höher die Waschechtheit.

Haarprobe	DE* normale bewitterte Längen	DE* stark strapazierte Spitzen
gefärbt, ungewaschen	0	0
gefärbt, Conditioner ohne Wirkstoff, 6x gewaschen	3,2	8,7
gefärbt, Conditioner mit 2 % Vitamin B6, 6x gewaschen	1,8	5,8
gefärbt, Conditioner mit 2 % Pyridoxamin, 6x gewaschen	2,7	5,2

Tab.3: Verbesserung der Waschechtheit durch Vitamin B6 und Derivate

Die erhöhte Waschechtheit der Haarfarben ist - insbesondere auf den stark strapazierten Spitzen - auch mit dem bloßen Auge gut zu erkennen.

3. Anwendungsbeispiele (Haarpflegelotionen)

Rezeptur	3.1	3.2
Paraffinöl	3,0 Gew.-%	2,5 Gew.-%
Cetyl-/Stearylalkohol	3,0 Gew.-%	2,5 Gew.-%
Fettalkohol (C ₁₂₋₁₈)-polyglycoether (9,5 EO)	0,2 Gew.-%	0,2 Gew.-%
Palmitinsäure-Cetylester	0,8 Gew.-%	0,8 Gew.-%
Bienenwachs	0,05 Gew.-%	-
Escalol® HP 610	0,1 Gew.-%	-

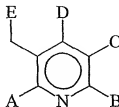
Uvinul® M 40	0,5 Gew.-%	-
Dehyquart® A	3,0 Gew.-%	3,0 Gew.-%
Phenoxyethanol	0,6 Gew.-%	0,6 Gew.-%
Kamillen-Destillat	0,6 Gew.-%	-
Methyl-hydroxypropyl-cellulose	0,6 Gew.-%	0,6 Gew.-%
pHB-methylester	0,2 Gew.-%	0,2 Gew.-%
pHB-propylester	0,1 Gew.-%	0,1 Gew.-%
Pyridoxin	0 - 1,0 Gew.-%	2,0 Gew.-%
Parfüm	0,3 Gew.-%	0,15 Gew.-%
Wasser	ad 100 (Gew.-%)	ad 100 (Gew.-%)

Es wurden die folgenden Handelsprodukte verwendet:

- Escalol® HP 610: Dodecyl- [3(p-Dimethylaminobenzamido)-propyl]-dimethylammonium-p-toluolsulfonat mit Propylenglycol-monostearat (QAV min 65 %, H₂O: 12-18 %)
- Uvinul® M40: 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon
- Dehyquart® A: Cetyltrimethylammonium-chlorid (25%ig in Wasser)

Patentansprüche

1. Verwendung von Vitamin B6-Derivaten der Formel I,



(I)

worin

- A und B stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₃-C₆-Cycloalkylgruppe, eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄-Oligohydroxyalkylgruppe, eine C₁-C₄-Aminoalkylgruppe, eine Gruppe -OR oder eine Gruppe -NR¹R², in der R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe stehen, oder R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom einen gesättigten Ring bilden,
- C steht für eine Gruppe -OR, -NR¹R², -OP(O)(OR³)₂, eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄-Oligohydroxyalkylgruppe oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
- D steht für eine Gruppe -OR, eine Carboxygruppe, eine C₁-C₂₂-Alkoxy-carbonylgruppe, einen Formylrest, eine Gruppe -CH₂OR oder eine Gruppe -CH₂-NR₂,
- E steht für eine Gruppe -OR, -OP(O)(OR³)₂, eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe oder eine C₂-C₄-Oligohydroxyalkylgruppe,

wobei

- R jeweils steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₂₂-Acylgruppe, eine Hydroxy-C₂-C₂₂-acylgruppe, eine C₂-C₁₀-Carboxyacylgruppe, eine C₃-C₁₀-Oligocarboxyacylgruppe, eine Oligocarboxy-monohydroxy-C₃-C₁₀-acylgruppe, eine Oligocarboxy-oligohydroxy-C₃-C₁₀-acylgruppe, eine C₃-C₈-Cycloalkylgruppe, eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄-Oligohydroxyalkylgruppe, eine Arylgruppe, welche eine Hydroxy-, Nitro- oder Aminogruppe enthalten kann, einen heteroaromatischen Rest oder eine Gruppe -CH₂CH₂NR¹R², in der R¹ und R² wie oben definiert sind,
- R³ jeweils steht für Wasserstoff oder eine C₁-C₅-Alkylgruppe,

oder eines der entsprechenden physiologisch verträglichen Salze, zur Verbesserung der Struktur und Festigkeit des Haarkeratins und der Waschbeständigkeit von Haarfärbungen durch topische Applikation diese enthaltender Zubereitungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine der beiden Gruppen A oder B für Wasserstoff steht.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine der beiden Gruppen A oder B Wasserstoff und die andere Gruppe eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß C für eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe oder eine C₂-C₄-Oligohydroxy-alkylgruppe steht.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß D für eine Hydroxymethylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Carboxygruppe, eine Gruppe -CH₂-NR₂ oder einen Formylrest steht.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß E für eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe -OP(O)(OH)₂ steht.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Vitamin B6-Derivat eine Verbindung aus der Gruppe Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxal-5'-phosphat und Pyridoxamin eingesetzt wird.
8. Verfahren zur oxidierenden oder reduzierenden Behandlung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man das Haar unmittelbar im Anschluß an die oxidierende oder reduzierende Behandlungsstufe mit einer Zusammensetzung nachbehandelt, die eine Verbindung der Formel I gemäß Patentanspruch 1 in einer Menge von 0,05-2 Gew.-% enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung als Pflegelotion nach der oxidativen Haarfärbung oder zur Dauerwellfixierung verwendet wird.
10. Haarpflegelotion, insbesondere zur Anwendung nach dem Färben oder Bleichen der Haare, die

1 - 10 Gew.-%	emulgierter Öl-, Fett- oder Wachskomponenten
0,1 - 5 Gew.-%	eines kationischen Tensids
0,05-2 Gew.-%	eines Vitamin B6-Derivats der Formel I gemäß Anspruch 1

in einem wässrigen Träger enthält.
11. Haarpflegelotion gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein Lichtschutzmittel in Form einer UV-Strahlen absorbierenden Substanz enthalten ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No
PCT/EP 01/06557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06 A61K7/13 A61K7/135

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 13 567 A (HENKEL) 9 October 1997 (1997-10-09) claims 1,8,9 page 2, line 5-15 page 5, line 1-25 page 6, line 61-66 page 7, line 12-50	1-11
X	US 4 201 235 A (V.G.CIAVATTA) 6 May 1980 (1980-05-06) claims 1,4,6,8,10 column 4, line 55 -column 5, line 6 column 6, line 30-40 example 1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

I later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2001

Date of mailing of the international search report

06/12/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5016 Patentlaan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peeters, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

rui/EP 01/06557

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0 98 51265 A (L'OREAL) 19 November 1998 (1998-11-19) claims 1,9,10 page 1, line 13-15 page 5, line 3-12 page 9, line 21-25 page 15, line 14-20 page 17, line 14-24 page 18, line 3-8 page 27 examples 1,6,10,11 -----	1-10
X	US 5 681 554 A (D.CANNELL, N.NGUYEN) 28 October 1997 (1997-10-28) claims 1,9,16 column 1, line 4-7 column 2, line 65 -column 3, line 10 column 5, line 48-54 column 7, line 17-60 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/06557

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19613567	A	09-10-1997	DE 19613567 A1	09-10-1997
US 4201235	A	06-05-1980	NONE	
WO 9851265	A	19-11-1998	US 6013250 A	11-01-2000
			AU 4999197 A	08-12-1998
			BR 9714720 A	20-06-2000
			CN 1254276 A	24-05-2000
			EP 0981318 A1	01-03-2000
			PL 336840 A1	17-07-2000
			WO 9851265 A1	19-11-1998
US 5681554	A	28-10-1997	US 6013250 A	11-01-2000

PCT/EP 01/06557

IPK 7 A61K7/06 A61K7/13 A61K7/135

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoß gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

Beitr. Anspruch Nr.

X DE 196 13 567 A (HENKEL)
9. Oktober 1997 (1997-10-09)
Ansprüche 1,8,9
Seite 2, Zeile 5-15
Seite 5, Zeile 1-25
Seite 6, Zeile 61-66
Seite 7, Zeile 12-50

1-11

X	US 4 201 235 A (V.G.CIAVATTA) 6. Mai 1980 (1980-05-06) Ansprüche 1,4,6,8,10 Spalte 4, Zeile 55 - Spalte 5, Zeile 6 Spalte 6, Zeile 30-40 Beispiel 1
---	--

1-10

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Y Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angehen ist (wie ausserührt).

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

• Veranstaltung, die sich auf eine mündliche Präsentation, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nicht dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Forschungsberichts:

22. November 2001

06/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Peeters, J.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 01/06557

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
X	WO 98 51265 A (L'OREAL) 19. November 1998 (1998-11-19) Ansprüche 1,9,10 Seite 1, Zeile 13-15 Seite 5, Zeile 3-12 Seite 9, Zeile 21-25 Seite 15, Zeile 14-20 Seite 17, Zeile 14-24 Seite 18, Zeile 3-8 Seite 27 Beispiele 1,6,10,11 -----	1-10
X	US 5 681 554 A (D.CANNELL, N.NGUYEN) 28. Oktober 1997 (1997-10-28) Ansprüche 1,9,16 Spalte 1, Zeile 4-7 Spalte 2, Zeile 65 -Spalte 3, Zeile 10 Spalte 5, Zeile 48-54 Spalte 7, Zeile 17-60 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung in, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/06557

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19613567	A	09-10-1997	DE 19613567 A1	09-10-1997
US 4201235	A	06-05-1980	KEINE	
WO 9851265	A	19-11-1998	US 6013250 A	11-01-2000
			AU 4999197 A	08-12-1998
			BR 9714720 A	20-06-2000
			CN 1254276 A	24-05-2000
			EP 0981318 A1	01-03-2000
			PL 336840 A1	17-07-2000
			WO 9851265 A1	19-11-1998
US 5681554	A	28-10-1997	US 6013250 A	11-01-2000